

**LABORATORIA
APARATURA
BADANIA**

ISSN-1427-5619

2 / 2020

KWARTALNIK

**Składniki kosmetyków
w wodach i ściekach**

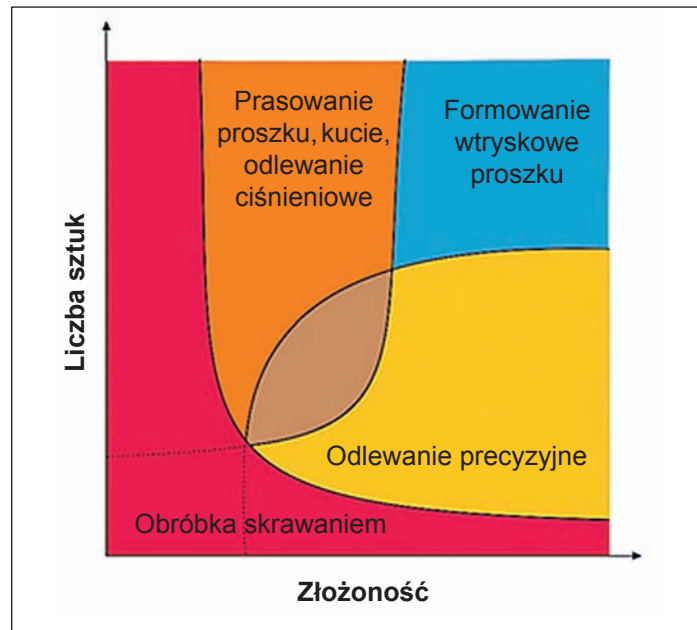
**Metody przechowywania
mikroorganizmów**



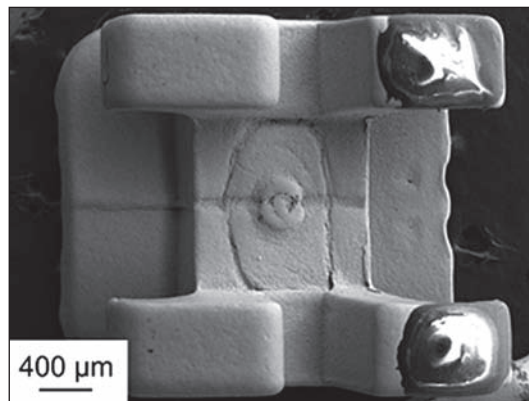
Formowanie wtryskowe proszku

Grzegorz Matula*

Formowanie wtryskowe PIM (ang. Powder Injection Molding) jest wydajną, szeroko stosowaną metodą formowania proszków z użyciem lepiszczy, która pozwala na wytwarzanie w jednym procesie technologicznym gotowych elementów z różnych materiałów. Praktyczne zastosowanie tej metody w przemyśle jest ściśle uzależnione od skali produkcyjnej oraz złożoności produktu. Na rysunku 1 przedstawiono mapę doboru odpowiednich technologii wytwarzania w zależności od skali produkcyjnej i złożoności wytwarzanego elementu [1]. Niewątpliwie technologia PIM uzupełnia ten schemat ze względu na to, że dzięki niej można wytwarzać elementy o skomplikowanych kształtach na skalę masową. Nietety – tak, jak każda inna metoda – ma również wady, do których należy z pewnością brak możliwości wytwarzania dużych elementów. Metoda PIM stosowana jest głównie do produkcji elementów małogabarytowych o rozbudowanej powierzchni, których maksymalne wymiary wynoszą ok. 100 mm, a grubość ścianek nie przekracza 10 mm. Ograniczenia wymiarowe wynikają z konieczności usuwania lepiszcza przed spiekaniem. Duża objętość materiału wydłuża czas usuwania polimerowego lepiszcza i może powodować dystorsję lub



Rys. 1. Dobór technologii wytwarzania w zależności od skali produkcyjnej i złożoności produktu [1]



Rys. 2. Widok zamka ortodontycznego wykonanego metodą MIM ze stopu Co-Cr-Mo

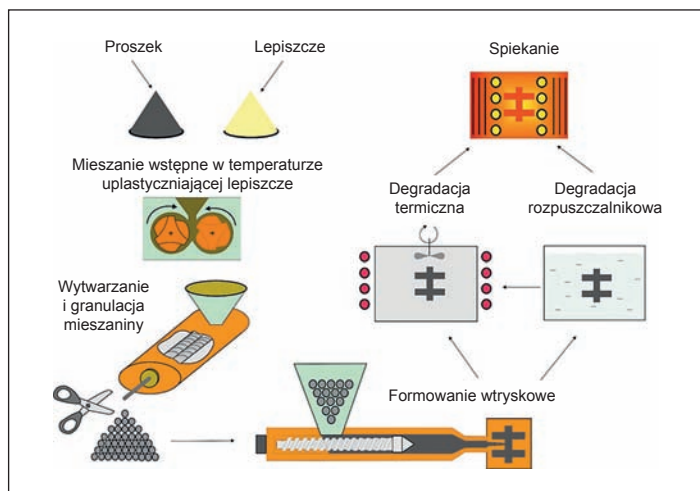
zapadanie się kształtek pod własnym ciężarem. Podczas nagrzewania kształtki do temperatury spiekania w porach materiału wzrasta ciśnienie powstającego gazu, dlatego istotnym elementem jest, aby lepiszcze zostało usunięte od-

powiednio wcześniej, zachowując kształt wytwarzanego elementu. Technologia PIM – ze względu na wysokie koszty wylączarek, mieszalników, gniotowników, wtryskarek oraz urządzeń grzewczych –

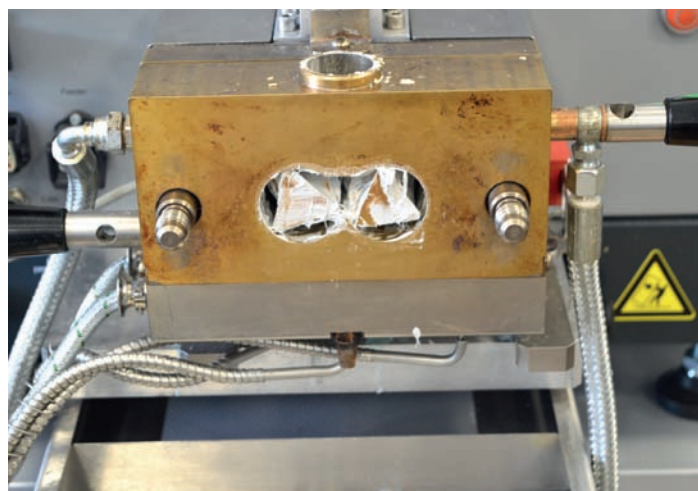
stosowana jest do produkcji wielkoseryjnej. Jako pierwsze w Europie metodą PIM zostały wyprodukowane zamki ortodontyczne; na rysunku 2 przedstawiony jest zamek ortodontyczny z widocznym punktem wtrysku oraz linią podziału matrycy.

Formowanie wtryskowe proszków dzieli się na metodę MIM (ang. Metal Injection Molding), która wykorzystuje proszki metalowe oraz – dla proszków ceramicznych – CIM (ang. Ceramic Injection Molding) [1, 2]. Na rys. 3, przedstawiony został schemat procesu technologicznego formowania wtryskowego proszku [1, 3].

W pierwszym etapie procesu PIM proszek metalu lub ceramiki jest mieszany z termoplastycznym lepiszczem. Polimery termoplastyczne stosowane jako lepiszcze wiążące są niezbędne jako nośnik proszku jak również do jego formowania w gnieździe wtryskarki. Udział proszku w stosunku do lepiszcza zależy od wielkości i kształtu cząstek oraz zwilżalności [1, 2, 3]. Uplastycznienie lepiszcza oraz homogenizacja gęstwy polimerowo-proszkowej dokonywane jest najczęściej w wylączarkach dwuślimakowych lub gniotownikach. Na rysunku 4 przedstawiono gniotownik firmy Thermo Haake, w którym uplastycznienie lepiszcza oraz jego mieszanie z proszkiem wykonywane jest



Rys. 3. Schemat procesu technologicznego formowania wtryskowego proszku [1, 2, 3]



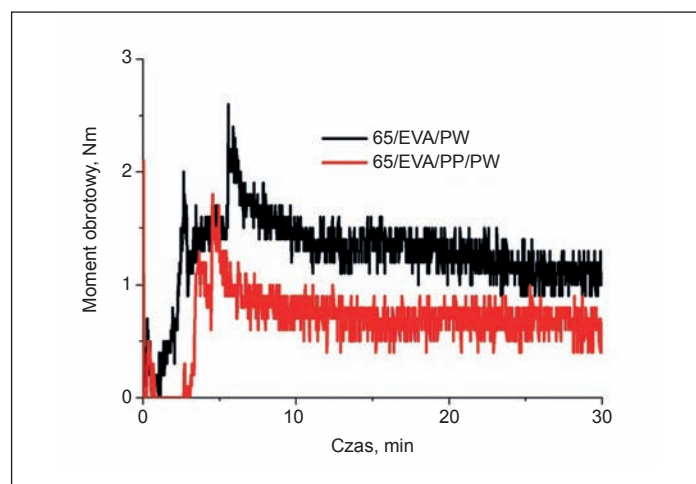
Rys. 4. Gniotownik firmy Thermo Haake

cyklicznie po wsypaniu składników gęstwy polimerowo-proszkowej do zamkniętej komory o objętości 60 cm³. Etap ten jest wyjątkowo ważny z uwagi na konieczność uzyskania jednorodnego wsadu do wtryskarki, charakteryzującego się niską lepkością oraz podatnością na formowanie wtryskowe. O stopniu ujednorodnienia gęstwy informuje charakterystyka momentu obrotowego przedstawionego w funkcji czasu homogenizacji (rys. 5). Wysoka wartość początkowa momentu spada podczas uplastyczniania polimerów oraz mieszania ich z metalowym proszkiem, który powinien zostać wsypywany do komory po roztopieniu składników polimerowych. W końcowej fazie krzywa przedstawiająca moment obrotowy powinna być pozioma i relatywnie stabilna, jak w przypadku gęstwy 65/EVA/PP/PW, w której zastosowano 65% proszku metalowego oraz kopolimer etylenu i octanu winylu, polipropylen i parafinę. Krzywa reprezen-

tująca mieszaninę proszku z kopolimerem EVA i parafiną jest niestabilna, a ponadto ma w całym zakresie badania większą wartość momentu obrotowego i tendencją spadkową, co może świadczyć o degradacji składników lepiszcza. Po wytworzeniu jednorodnej gęstwy polimerowo-proszkowej badana jest jej lepkość – najczęściej w reometrze kapilarnym. Zbyt duża wartość lepkości dyskwalifikuje gęstwę do dalszego formowa-

nia wtryskowego, ponieważ może nastąpić gwałtowne zużywanie się powierzchni ślimaka, cylindra i gniazda wtryskarki lub – niezależnie od doboru warunków wtrysku – nie można wypełnić gniazda matrycy gęstwą. Gniazda matryc muszą być zaprojektowane tak, aby skompensować końcowy skurcz występujący podczas spiekania. Jeśli to możliwe stosowany jest proszek o kształcie sferycznym cząstek, który charakteryzuje się najmniejszą

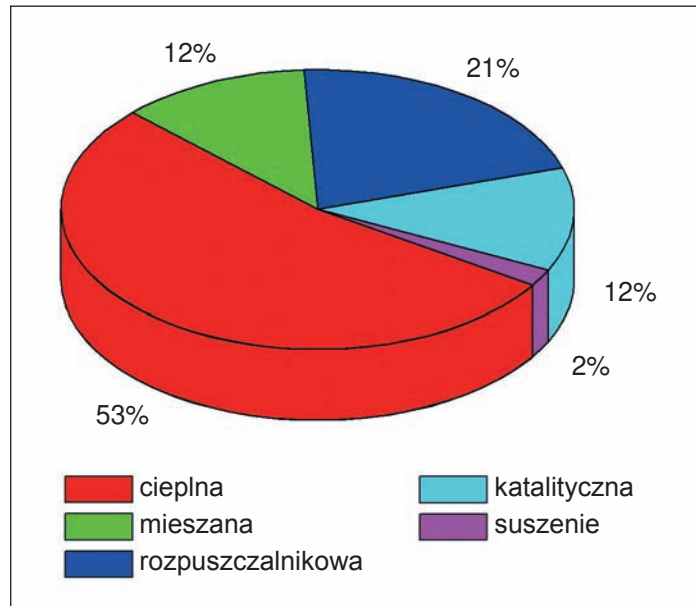
powierzchnią właściwą, dobrą zwilżalnością i zapewnia wysoki udział cząstek stałych w gęstwie polimerowo-proszkowej. Wysoki udział proszku zwiększa lepkość gęstwy, lecz zapewnia większą stabilność kształtu elementu podczas usuwania lepiszcza i spiekania. Najczęściej udział objętościowy proszku metalowego lub ceramicznego wynosi odpowiednio od 60 do 65% oraz od 40 do 55%. Mniejsze cząstki proszku ceramicznego zwykle o nieregularnym kształcie cechuje znacznie większa powierzchnia właściwa, co powoduje konieczność stosowania większej ilości lepiszcza. Ważnym elementem są również składniki lepiszcza, takie jak np. środki powierzchniowocenne, które zwiększają zwilżalność cząstek stałych stanowiąc pomost między nimi a polimerem szkieletowym utrzymującym kształt do wysokiej temperatury degradacji cieplnej [1, 2]. Najbardziej popularnym środkiem powierzchniowocennym dobrze zwilżającym



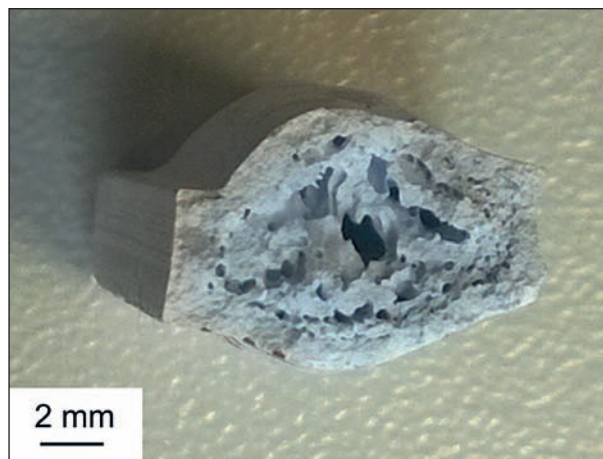
Rys. 5. Zależność momentu obrotowego od czasu homogenizacji i rodzaju lepiszcza



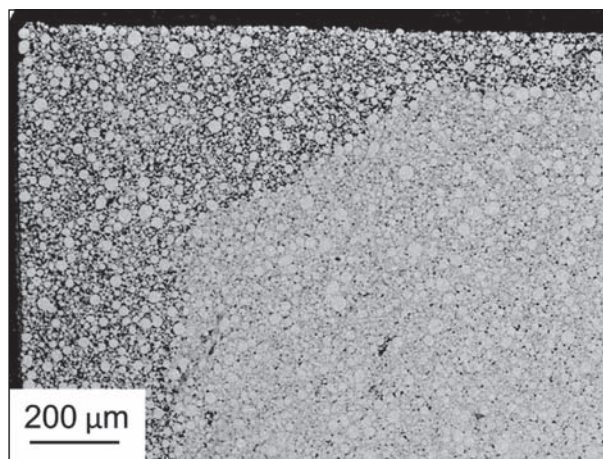
powierzchnię cząstek jest kwas stearynowy. Formowane wtryskowo kształtki charakteryzują się strukturą kompozytową złożoną z cząstek proszku w osnowie wieloskładnikowego lepiszcza polimerowego, najczęściej termoplastycznego. Przed procesem spiekania konieczne jest usunięcie lepiszcza w taki sposób aby nie dochodziło do powstawania wad w postaci pęcherzy gazowych lub pęknięć, których proces spiekania nie zniweluje. Usuwanie lepiszcza polega najczęściej na degradacji cieplnej, rozpuszczalnikowej lub katalitycznej (rys. 6.) Dobre efekty zapewnia połączenie degradacji rozpuszczalnikowej w której usuwany jest jeden ze składników lepiszcza, a następnie cieplnej w której degradowany jest polimer szkieletowy. Degradacja rozpuszczalnikowa powoduje powstawanie porów w całej objętości kształtki, przez co proces degradacji cieplnej jest łatwiejszy i szybszy. Stosując wyłącznie degradację cieplną, proces zaczyna się od powierzchni materiału i wraz z czasem i/lub zwiększaniem temperatury postępuje w głąb kształtki otwierając kolejne pory, które umożliwiają wydobywanie się produktów gazowych powstających w trakcie usuwania polimeru. Proces ten niestety wymaga wolnego nagrzewania do odpowiedniej temperatury, zważając temperaturę degradacji danego składnika polimerowego i wygrzewania aż do całkowitego usunięcia polimeru, co jest czasochłonne. Zbyt szybkie nagrzewanie podczas degradacji prowadzi do



Rys. 6. Metody usuwania lepiszcza oraz ich udział w zastosowaniu do technologii PIM [5]



Rys. 7. Wady powstające podczas degradacji cieplnej – przełom próbki



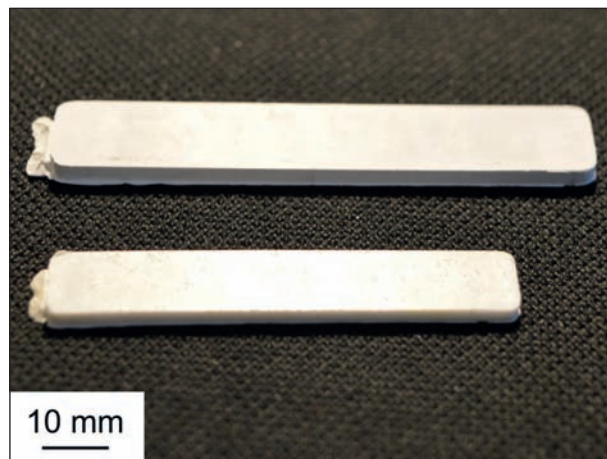
Rys. 8. Utleniona warstwa wierzchnia próbki formowanej wtryskowo z proszku stali szybkołącznej po degradacji cieplnej

gromadzenia się produktów gazowych w porach, zwiększenia ich ciśnienia i powstawania licznych wad materiałowych (rys. 7).

Składniki lepiszcza powinny być dobrane w taki sposób, aby nie pozostawiały zanieczyszczeń po degradacji w materiale spiekającym. Szczególnie ważny jest tzw. węgiel reszkowy pozostający po degradacji polimerów. W przypadku atmosfery zawierającej tlen zostaje on spalony, ale w przypadku konieczności zastosowania atmosfery ochronnej (zabezpieczającej powierzchnię proszków metalowych przed utlenianiem), lepiszcze ulega degradacji w procesie pirolizy, co pozostawia większy udział węgla reszkowego. Może to prowadzić do wydzielania się węglików w stopach zawierających pierwiastki węglilotwórcze i stanowić dodatkową zaletę tej technologii. W przypadku stali zwiększenie udziału węgla inicjuje proces spiekania, obniżając lokalnie, tj. na granicach cząstek, temperaturę solidus. Niestety zwiększenie udziału węgla np. w stalach szybkołącznych zwiększa udział austenitu szcążkowego, a w stalach odpornych na korozję powoduje wydzielanie się węglików bogatych w chrom i spadek odporności korozyjnej. Kontrola atmosfery ochronnej oraz udziału węgla reszkowego w materiałach metalowych jest zatem bardzo istotna. Niejednokrotnie gaz ochronny nie wystarcza w procesie degradacji. Na rysunku 8 widać wyraźną, utlenioną warstwę wierzchnią stali szybkołącznej, poddanej degradacji cieplnej

w temperaturze 500°C w atmosferze azotu. Aby zabezpieczyć powierzchnię przed utlenianiem konieczne jest stosowanie atmosfery redukującej; w tym celu stosowane są często mieszaniny gazów azotu lub argonu zawierające 5 lub 10% wodoru.

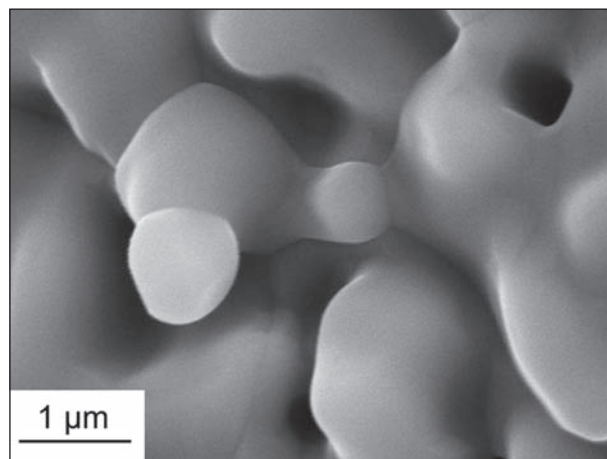
Ostatnim etapem metody PIM jest spiekanie kształtek, którego celem jest nadanie odpowiednich własności użytkowych wytwarzanego elementu. W procesie tym dochodzi do silnego skurczu elementu wytwarzanego metodą PIM, zależnego od udziału lepiszcza, rodzaju proszku i jego wielkości cząstek oraz warunków spiekania. W przypadku belki ceramicznej przedstawionej na rysunku 9, udział objętościowy lepiszcza wynosił 50%, natomiast po spiekaniu w temperaturze 1500°C, skurcz liniowy próbki wynosi ok. 20%. Większy udział proszku metalowego w formowanej gęstwie kompensuje skurcz spieku (rys. 10). Skurcz można również kompensować zachowując dużą porowatość, która jednak obniża własności mechaniczne gotowego elementu. Generalnie, podczas spiekania w fazie stałej głównym czynnikiem jest nadmiar energii układu cząstek proszku. Układ cząstek dążąc do minimalizacji energii zmniejsza obszar powierzchni swobodnych; w materiale tworzą się szyjki i następuje wygładzanie powierzchni, sferoidyzacja, a w końcowym etapie pory są eliminowane. Spiekanie w fazie stałej zachodzi w temperaturze niższej niż temperatura topnienia materiału. Dzięki różnym mechanizmom trans-



Rys. 9. Belka z YSZ po formowaniu wtryskowym oraz formowaniu i spiekaniu



Rys. 10. Element stalowy produkowany przez firmę MIMECRI S.A. po formowaniu wtryskowym oraz spiekaniu



Rys. 11. Mikrostruktura przelomu próbki YSZ spiekanej w temperaturze 1600°C

portu materii, głównie dyfuzji atomów, spiek osiąga swoje wysokie własności mimo braku fazy ciekłej podczas spiekania [1-5]. Na rysunku 11 przedstawiono przykładową mikrostrukturę przełomu próbki tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ) wytwarzanego metodą CIM i spiekanego w temperaturze 1600°C, w której doszło do powstawania szyjek, sferoidyzacji i anihilacji porów.

Spiekanie z udziałem fazy ciekłej jest możliwe tylko wtedy, gdy w mieszaninie proszków występują minimum dwa składniki, natomiast spiekanie materiału przebiega powyżej temperatury topnienia składnika najniższej topliwego. Faza ciekła, która występuje podczas spiekania, cechuje się zdolnością do zwilżania stałych cząstek nierozpuszczonych i penetracji kanałów kapilarnych. Cecha ta zależna jest od energii powierzchniowej i może być modyfikowana przez zwiększanie temperatury układu lub zastosowanie dodatków stopowych charakteryzujących się dużą aktywnością powierzchniową [1-2, 4-5]. Typowym przykładem materiałów spiekanych w fazie ciekłej są węgliki spiekane, w których podczas spiekania ciekły kobalt zwilża nierozpuszczone węgliki WC, stanowiąc po ochłodzeniu ich metaliczne wiązanie. Inny materiał narzędziowy jakim jest stal szybko tnąca poddawany jest spiekaniu „supersolidus”, w którym zastosowanie dodatkowo atmosfery azotu powoduje wydzielanie się twardej, stabilnych w wysokiej temperaturze i sferycznych



węglikoazotków o wielkości poniżej 2 μm [1]. Generalnie proces spiekania jest zależny od materiału i warunków spiekania, a technologia formowania proszku nie ma dużego wpływu na jego przebieg. Ciągły rozwój i zainteresowanie metodą formowania wtryskowego proszku przedkłada się na rosnący wzrost sprzedaży elementów wytwarzanych tą technologią. Niewątpliwie metoda formowania wtryskowego proszku bardzo małych elementów

– zwana μPIM – sprzyja rosnącym trendom miniaturyzacji. Zaletą elementów o bardzo małych rozmiarach jest szybka i łatwa degradacja cieplna, która odbywa się często podczas nagrzewania do temperatury spiekania. Niestety formowanie wtryskowe takich elementów wymaga stosowania bardziej zaawansowanych i kosztownych urządzeń, co jednak przy produkcji masowej nie ma zbyt dużego znaczenia.

Literatura

- [1] G. Matula, Gradientowe warstwy powierzchniowe z węglkostali narzędziowych formowane bezciśnieniowo i spiekane, Open Access Library 7(13) (2012) 1-144.
 [2] E. Baril, Y. Thomas, J. Hetu, S. Pelletier, Powder Injection Molding (PIM) for Low Cost Manufacturing of Intricate Parts to Net-Shape, National Research Council Canada, Industrial Materials Institute.
 [3] R. German, A. Bose, Injection Molding of Metals and

Ceramics, MPIF, Princeton, 1997.

- [4] Dobrzański L.A, Matula G., Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane, Open Access Library, vol.9/14 2012.
 [5] R. German, Powder Injection Molding – Design & Application, User's Guide, State College, PA, Innovative Material Solutions, Inc., 2003.

* *Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych; Wydział Mechaniczny Technologiczny; Politechnika Śląska w Gliwicach*

Dokończenie ze str. 9.

Literatura

- [1] Abidemi B.L., James O.A., Oluwatosin A.T., Akinropo O.J., Oraeloka U.D., Racheal A.E., Treatment Technologies for Wastewater from Cosmetic Industry - A Review, International Journal of Chemical and Biomolecular Science, 4, 4, 2018, 69-80
 [2] Barcelo D., Emerging pollutants in water analysis – Editorial. Trends in Analytical Chemistry, 22, 10, 2003
 [3] Bhandari A., Surampalli R.Y., Adams C.D., Champagne P., Ong S.K., Tyagi R.D., Zhang T.C., Contaminants of Emerging Environmental Concern, American Society of Civil Engineering, Reston, Virginia, 2009
 [4] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia, Cz. II. Usuwanie związków organicznych, Technologia wody, 2, 2010, 15-31
 [5] Bogacki J., Marcinowski P., Wiliński P., Naumczyk J., Charakterystyka ścieków kosme-

- tycznych, Gaz, Woda i technika Sanitarna, 1, 2016, 8-13
 [6] Bojakowska I., Gliwicz T., Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski, Przegląd Geologiczny, 8, 2005, 649-655
 [7] Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T., A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, Desalination, 239, 1-3, 2009, 229-246
 [8] Brausch J.M., Rand G.R., A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity, Chemosphere 82, 2011, 1518-1532
 [9] Gmurek M., Olak-Kucharczyk M., Ledakowicz S., Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review, Chemical Engineering Journal, 310, 2017, 437-456
 [10] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/>
 [11] Izydorczak M., Stefańska J., Środek przeciwbakteryjczy triclosan - działanie, zastosowanie, zagrożenia, Biuletyn Wydziału Farmaceu-

- tycznego Akademii Medycznej w Warszawie, 2, 2007, 13-17
 [12] Kempa E., EDC w środowisku wodnym, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Konferencje 56, 2005, 57-61
 [13] Luo Y., Guo W., Ngo H.H., Nghiem L.D., Hai F.I., Zhang J., Liang S., A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, Science of the Total Environment, 473-474, 2014, 619-641
 [14] Naumczyk J., Marcinowski P., Bogacki J., Wiliński P., Oczyszczanie ścieków z przemysłu kosmetycznego za pomocą procesu koagulacji, Rocznik Ochrona Środowiska, 15, 2013, 873-891
 [15] Naumczyk J., Marcinowski P., Bogacki J., Highly polluted cosmetic wastewater treatment, Environment Protection Engineering, 44, 2, 2017, 25-40
 [16] Roca R.A., Determination of emerging contaminants in environment matrices, Uniwersytet Politechniczny w Madrycie, praca doktorska, 2016

- [17] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych, Dz U 2019 poz. 1311
 [18] Sosnowska K., Styszko-Grochowiak K., Gołaś J., Lek w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia, Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, AGH Kraków 2009, 395-404 - www.profuturo.agh.pl
 [19] Tadeo J.L., Sanchez-Brunete C., Albero B., Garcia-Valcarcel A.I., Perez R.A., Analysis of emerging organic contaminants in environmental solid samples, Cent.Eur.J.Chem., 10, 3, 2012, 480-520

* *Wydział Infrastruktury i Środowiska, Katedra Inżynierii Środowiska; Politechnika Częstochowska*